

このように抽出して得られる針葉樹精油のうちその葉から得られる葉油は森林の香りとして、葉以外の木質部より得られる精油は、木香として、そのまま、または例えば green, aldehyde, mossy, camphoraceous, spicy, fresh 等の各タイプの薬材と調合して、種々の分野での芳香剤として使用されるものである。

(従来技術)

かかる有用な針葉樹精油の分離には、従来は専ら水蒸気蒸留法や、有機溶剤による抽出が実施されていた。

或いは、化学的に合成された単体香料を適宜調合して、模擬品を製造されることも行なわれていた。

(発明が解決しようとする問題点)

前記水蒸気蒸留法では最近減圧下での実施も行なわれるようになったが、それでもやはりかなり高温下の処理となり、熱的に不安定なもの、水溶性成分の多いものなどには不適当であり、対象によっては精油の質が損なわれてしまう場合がある。

例えば、細かく刻んだ針葉樹葉から発散するヘッドスペースガスを捕集し、ガスクロマトグラフィによる分析の例として、次表の如きものが報告されているが、水蒸気蒸留法で得られた葉油の場合は、一応フレッシュ感はあるが香気が重く、軽質部が失われてしまう。

また、有機溶剤抽出法は、大量の処理には適しているが、比較的選択性のある場合が多く、1種類の溶剤で抽出するのは困難で、対象によっては種々の溶剤を使い分ける必要があり、また溶剤を分離留去するに当って、残留溶剤の問題や、一部軽質部がロスする欠点がある。

これ等の方法はまた、抽出・分離に要する熱エネルギーの点でも問題があり、工業的に有利な方法とは言えない。

例えば、細かく刻んだ針葉樹葉から発散するヘッドスペースガスを捕集し、ガスクロマトグラフィによる分析の例として、次表の如きものが報告されているが、水蒸気蒸留法で得られた葉油の場合は、一応フレッシュ感はあるが香気が重く、軽質部が失われてしまう。

また、有機溶剤抽出法は、大量の処理には適しているが、比較的選択性のある場合が多く、1種類の溶剤で抽出するのは困難で、対象によっては種々の溶剤を使い分ける必要があり、また溶剤を分離留去するに当って、残留溶剤の問題や、一部軽質部がロスする欠点がある。

これ等の方法はまた、抽出・分離に要する熱エネルギーの点でも問題があり、工業的に有利な方法とは言えない。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

上記の状況に鑑み、本発明者らは、針葉樹に含まれる針葉樹精油を工業的に有利に抽出分離する方法について鋭意検討した結果、亜臨界または超臨界状態の流体を抽剤として用いれば、前記従来法の欠点を排除して、有利に針葉樹精油を得ることを知り、本発明に到達した。

抽出に当っては、原料針葉樹は、細片状である方が抽剤との接触が良く効率的であるが、亜臨界または超臨界状態の流体の特性として比較的粘度、高拡散性のために、その原料素材の一部変質が懸念される程の粉碎を行なう必要は無い。

近年、芳香剤、特に針葉樹より得られる葉油、木香精油は、居間、寝室、浴室、勉強室、老人の部屋、病室、応接間といった室内用は勿論、もっと狭いスペースとして、下駄箱、ベッドの寝床、鳥かご、机の抽斗、自動車ルームといった小空間用及び、会議室、スポーツ施設、更衣室、劇場等の公共設備において不快臭をマスクし、清潔感を

与え、精神の集中、疲労の回復といった効果を期待して、種々の芳香放散法、基材、容器デザインの開発に伴って広く使用されるようになって来ている。

本発明者らは、このような背景を勘案し、原料の種類、抽剤の種類、抽出分離条件等につき検討を加え、これらの用途向けに、優れた品質の素材を提供するための方法として、本発明を完成するに至った。

(作 用)

亜臨界または超臨界状態の流体を用いて有機化合物を、それを含有する混合物から分離する方法は例えば、特公昭54-10539号公報に記載のとおり公知であるが、針葉樹より針葉樹精油を得る方法については未だ全く知られていない。亜臨界または超臨界状態の流体とは臨界温度および臨界圧力付近あるいはそれを超える状態にある流体である。例えばエチレン(9.9℃、50 atm)二酸化炭素(31.0℃、72.9 atm)のごとく臨界状態付近またはそれ以上の状態にある流体であって、液体に

にしたものを仕込んでおき、ここでCO₂による抽出を行った後、抽出対象物を含んだCO₂相を減圧弁5を通して減圧し、セパレーター6に導き抽出物をCO₂から分離する。抽出物と分離されたCO₂はコンデンサー7で冷却液化され圧縮機2を経てリサイクルする。

上記プロセスにおいて抽出塔内のCO₂の圧力は、50~500 kg/cm²、好ましくは60~300 kg/cm²、温度は25~100℃、好ましくは25~60℃の範囲に保って抽出することが必要である。低すぎると液化CO₂となるため抽剤と抽出物との分離にもエネルギーを要する。逆に高すぎると装置費がかさみ経済性に問題の出る他、熱劣化等の悪影響の現われる場合もある。セパレーター6において抽出相より抽出物を分離する際の条件は圧力が1~150 kg/cm²、温度30~60℃の範囲で定めると好ましい結果が得られる。なお抽出塔に抽剤を段階的に圧力を上げて導入し段階的抽出を行なうこともできる。さらに抽出塔を複数個並列に設けて切換え、半連続的な操作を行なうことも可能である。また

近い密度とガス体に近い大きな拡散係数を有する流体である。この特性の故に種々の化合物を速やかにかつ大量に効率よく抽出でき、しかも抽剤の分離が容易であるという特徴を有する。また圧力や温度をわずかに変化させるだけで種々の化合物に対する溶解能力が大きく変化するため、選択的な抽出も行なえるという特徴もある。本発明においては一般に前記亜臨界または超臨界状態にある流体のいずれも使用可能であるが、針葉樹より針葉樹精油の分離能が優れていることや、比較的低温での処理が可能で取扱いおよび操作が簡単かつ経済的に有利である等、数々の利点を享受することができるので、通常抽剤としては二酸化炭素を用いる。以下本発明の実施態様をフローシートに基づいて説明する。

第1図においてCO₂：シリンダー1より圧縮機2を用いて所定の圧力まで圧縮したCO₂を熱交換機3を通して所定の抽出温度にし、亜臨界または超臨界状態にして抽出塔4へと導入する。抽出塔4には原料の針葉樹、好ましくはこれを細片状

抽出物と抽剤との分離は通常上記減圧法によって行なうが抽出温度を上げると溶解度が下がるので温度変化を与えて分離を行なってもよい。

一般に第1図に示したプロセスにおいてセパレーター6より経時的に抽出物を分離するが、例えば段階的に圧力を下げて行くと針葉樹精油の成分のあるものが一部濃縮されて得られるように抽出物の成分が異なってくるので、適宜目的に応じて分取の仕方を変えて回収することができる。即ちセパレーターを複数個直列に設け、段階的に圧力を下げて分別分離回収を行なうことなども可能である。なお、抽剤との分離は、上記減圧法の他、温度変化法によってもよく、また抽出塔を複数とし半連続的な操作を行なうことも可能である。また、第1図に示したプロセスにおいて、セパレーター6より経時的に抽出物を分離するが、分取の仕方によって得られる抽出物成分が異なってくるので目的とする有効成分の分割抽出を行なうこともできる。

(実施例)

以下実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
実施例1

ヒノキのチップを粉砕したもの520gを原料とし、第1図に示すプロセスで圧力200kg/cm²、温度40℃の超臨界CO₂を抽剤として抽出を行ない、常温・大気圧下で抽出物を分離して12gの液状抽出物を得た。官能試験により、この抽出物はさわやかなヒノキの木香成分が含まれていることを確認した。

実施例2

ヒノキの葉を粉砕したもの470gを原料とし実施例1と同様のプロセスで圧力200kg/cm²、温度39℃の超臨界CO₂を抽剤として抽出を行ない、常温・大気圧下で抽出物を分離して10gの抽出物を得た。官能試験により、この抽出物にはグリーン調の香気に富んだ成分が含まれていることを確認した。

実施例3

松のチップを粉砕したもの330gを原料とし第1

図に示すプロセスにて圧力210kg/cm²、温度38℃の超臨界CO₂を抽剤として抽出を行ない、常温・大気圧下で抽出物を分離して13gの抽出物を得た。官能試験により、この抽出物には松材の木香成分が多量に含まれていることを確認した。

(発明の効果)

本発明の方法により、工業的に有利に針葉樹より針葉樹精油を得ることが出来、従来法に比して下記の優れた効果がある。

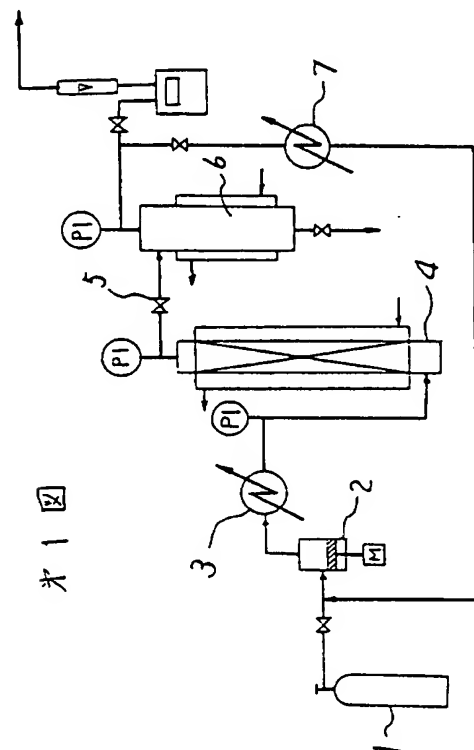
- ① 水蒸気蒸留による精油や、選択性の低い溶剤による抽出物に比べ、濃度が高く、その香りも純粋で雑味が無く安定性もよい。
- ② 工程が簡単であり、高い効率で選択的に分離分別ができる。分別取得した留分については夫々単独に、または好みにより適当な比率で再配合することにより、所望の調合香気素材とすることが出来る。
- ③ 比較的低温で抽出すること、および不活性雰囲気中で抽出するため変質がない。

④ 本法においては、いわゆる「蒸留臭」はなく加熱による溶剤回収がないので熟成期間をおく必要もない。

⑤ 本法で低温において抽出したものは、脱水等の通常の精製を施すだけで、幅広いトップノートと深みのあるベースノートの香気組成物が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施態様を示すフローシートである。



出願人 製鉄化学工業株式会社
代表者 増田 裕 治